

## **CURABLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR SURFACE ROUGHENING TREATMENT AND ELECTRONIC EQUIPMENT PART USING THE SAME**

**Patent number:** JP2000053868  
**Publication date:** 2000-02-22  
**Inventor:** FUJII KAORU; TAMURA AKIRA  
**Applicant:** TOPPAN PRINTING CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L101/00; C08L63/00; C08L87/00; H05K1/03  
- **european:**  
**Application number:** JP19980220779 19980804  
**Priority number(s):**

### **Abstract of JP2000053868**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide resin compositions for enhancing adhesion between a resin and a conductive layer which are used in electronic parts such as PWB and MCM, and a method for roughening the surface of this resin.

**SOLUTION:** The objective curable resin compositions for electronic parts comprise a resin polymerizable by heat or with ultraviolet rays or electron rays, a curing agent or a catalyst and a filler, and the polymerizable resin is a resin having an aromatic ring in its structure such as a bisphenol type epoxy resin, a glycidylamine type epoxy resin or a fluorene based resin, and the filler is composed of an organic filler such as an acrylic resin which does not contain an aromatic ring and can be more quickly etched than the resin having an aromatic ring at the time of surface roughening by the plasma etching treatment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-53868  
(P2000-53868A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 3
63/00		63/00	B 4 J 0 0 2
			C
87/00		87/00	
H 0 5 K 1/03		H 0 5 K 1/03	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-220779	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年8月4日 (1998. 8. 4)	(72) 発明者	藤井 かおる 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	田村 章 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		F ターム (参考)	4F073 AA06 BA22 BA48 BA52 CA01 4J002 AA00W BB03Y BD12Y BG00Y BG06Y CC03X CD00W CD05W CD06W CD11W CH06Y CN03Y EF006 EN006 FD146 Q00

(54) 【発明の名称】 硬化樹脂組成物、これの表面粗化処理方法及びそれを用いた電子機器部品

(57) 【要約】

【課題】 PWB, MCM等の電子部品で使用される樹脂と導電層との密着性を高めるための樹脂組成及びこの樹脂表面に対する粗化方法を提供する。

【解決手段】 加熱、紫外線または電子線で重合する樹脂と硬化剤又は触媒とフィラーからなる硬化樹脂組成物において、重合する樹脂としてビスフェノール型エポキシ、グリシジルアミン型エポキシ、フルオレンカルド等の構造中に芳香環を有する樹脂であり、フィラーとしてアクリル樹脂等のプラズマエッチング処理による粗面化時、芳香環を有する樹脂より速くエッチングされる有機フィラーとから構成された電子部品用の硬化樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】加熱、紫外線または電子線で重合する樹脂と硬化剤又は触媒とフィラーからなる硬化樹脂組成物において、前記重合する樹脂が構造中に芳香環を有する樹脂であり、前記フィラーがプラズマ処理におけるエッチングレートが芳香環を有する樹脂より速い芳香環を有しない樹脂の有機フィラーであることを特徴とする硬化樹脂組成物。

【請求項2】前記構造中に芳香環を有する樹脂がビスフェノール型エポキシ、ノボラック型エポキシ、グリシジルエステル型エポキシ、グリシジリアミン型エポキシであり、硬化剤がアミン、酸無水物、フェノール樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の硬化樹脂組成物。

【請求項3】前記構造中に芳香環を有する樹脂がフルオレンカルド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の硬化樹脂組成物。

【請求項4】前記有機フィラーが、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリル樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物。

【請求項5】前記有機フィラーの粒径が1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物。

【請求項6】前記有機フィラーの添加量が硬化樹脂組成物に対し5～50重量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物を硬化させた後、その表面をプラズマ処理を行うことを特徴とする硬化樹脂組成物の表面粗化処理方法。

【請求項8】前記プラズマ処理において、He、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>のうち少なくとも1種類以上含むガスを用いることを特徴とする請求項7に記載の硬化樹脂組成物の表面粗化処理方法。

【請求項9】請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物を加熱または紫外線または電子線で硬化させた後、その表面をプラズマ処理を行った後セミアディティブ法、アディティブ法により配線層を形成することを特徴とする電子機器部品。

【請求項10】前記配線層を形成する電子機器部品として、プリント配線板、マルチチップモジュールである請求項9に記載の電子機器部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた導体層密着強度が要求される電子機器部品全般に利用することが出来る樹脂組成物およびそれを用いた電子機器部品に関し、特に、PWB (Printed Wiring Board)、MCM (Multi Chip Modul

e)などに代表される電子機器部品のうち、高密度化および特に高い導体層密着性が要求されるビルドアップ工法に好適に用いることができる技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年電子機器の軽薄短小化が進んでおり、これに搭載されるプリント基板などの電子機器部品においては高密度実装化が要求されている。この目的のために、最近、配線層と有機絶縁樹脂層を交互に積層することにより多層プリント基板を形成するビルドアップ工法が広く採用されてきている。

【0003】ビルドアップ工法においては、有機絶縁樹脂層上に無電解めっきを行った後電気めっきにより配線層を形成するため、無電解めっきを有機絶縁樹脂層上に密着性よく形成することが重要になる。しかし、有機絶縁樹脂層上に無電解めっきを密着性よく行うことは大変困難であり、これまでは導体層密着強度をあげるためにシリカなどのフィラーを樹脂に添加した樹脂硬化物に溶剤処理を行うことにより粗面化を行っていたが、従来の比較的粗面化の容易なエポキシ樹脂から、より高耐熱性で溶剤耐性の高い粗面化の困難な樹脂がプリント基板用絶縁樹脂として用いられてくるようになった。このため、通常の過マンガン酸溶液処理等による粗面化工程の条件検討が困難になってきている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の技術が抱える問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、粗面化の困難な樹脂が用いられた電子機器部品および配線間隔の狭い高密度化された電子機器部品において、容易に、十分な導体層密着強度が得られる、信頼性の高い樹脂組成物、この樹脂組成物の表面粗化処理方法及びこの樹脂組成物と表面粗化処理方法を用いた電子機器部品を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため本発明が提供する手段とは、まず、請求項1に記載の本発明は、加熱、紫外線または電子線で重合する樹脂と硬化剤又は触媒とフィラーからなる硬化樹脂組成物において、前記重合する樹脂が構造中に芳香環を有する樹脂であり、前記フィラーがプラズマ処理におけるエッチングレート（腐蝕速度）が芳香環を有する樹脂より速い芳香環を有しない樹脂の有機フィラーであることを特徴とする硬化樹脂組成物である。

【0006】芳香環を構造中に有する樹脂組成物に芳香環を構造中に含まない有機フィラーを混合した樹脂組成物は、請求項7に記載したプラズマ処理を行った際、エッチングレートが異なり芳香環を含まない有機フィラーの方がエッチングレート（腐蝕速度）が速いため、有機フィラーの部位が選択的にエッチングされ、粗面化される。

【0007】このエッチングされた部分が無電解めっきを行う際のアンカーとなり、導体層密着強度を大きく左右するものとなる。また有機フィラーを用いた場合、無機フィラーを用いた場合に比べて誘電率を低く抑えることができ、高周波対応の基板にも好適である。

【0008】また、請求項2に記載の本発明は、前記構造中に芳香環を有する樹脂がビスフェノール型エポキシ、ノボラック型エポキシ、グリシジルエステル型エポキシ、グリシジリアミン型エポキシであり、硬化剤がアミン、酸無水物、フェノール樹脂であることを特徴とする

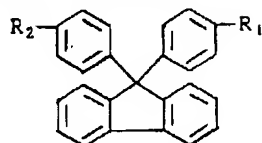
請求項1に記載の硬化樹脂組成物である。

【0009】また、請求項3に記載の本発明は、前記構造中に芳香環を有する樹脂がフルオレンカルド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の硬化樹脂組成物である。

【0010】フルオレンカルド樹脂は、化学式1に示すモノマーとポリスルホン酸やポリイミド等で重合させたもので化学式2、化学式3に示すような樹脂である。

【0011】

【化1】

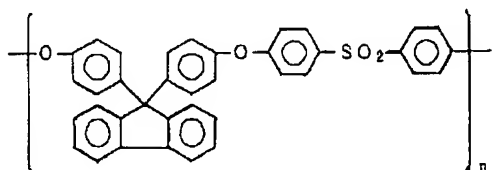


化学式1

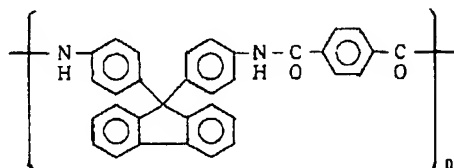
(式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は-OH、-NH<sub>2</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH基である)

【0012】

【化2】



化学式2



化学式3

【0013】また、請求項4に記載の本発明は、前記有機フィラーが、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリル樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物である。

【0014】また、請求項5に記載の本発明は、前記有機フィラーの粒径が1μm以上10μm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物である。その粒径が10μmより大きい場合には、請求項7のプラズマ処理における表面粗さが大きくなるため、配線密度が高い場合に障害となるばかりでなく有効なアンカー効果が得にくくなる。また、その粒径が1μmより小さい場合にはアンカー効果を得るに十分な深さのアンカーが得られない。

【0015】また、請求項6に記載の本発明は、前記有機フィラーの添加量が硬化樹脂組成物に対し5～50重量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物である。有機フィラーの添加量が5重量部より少ないと有効なアンカー効果が得られず、50重量部より多いと樹脂が脆くなりめっき工程に

耐えられなくなる。

【0016】また、請求項7に記載の本発明は、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物を硬化させた後、その表面をプラズマ処理を行うことを特徴とする硬化樹脂組成物の表面粗化処理方法である。

【0017】また、請求項8に記載の本発明は、前記プラズマ処理において、He、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>のうち少なくとも1種類以上含むガスを用いることを特徴とする請求項7に記載の硬化樹脂組成物の表面粗化処理方法である。

【0018】上記のガスの種類を選択することにより、各樹脂に適したエッチング状態が得られるようになる。更にこれらのガスを用いることにより樹脂表面の親水性が上がり、より強固な化学的な結合が得られるようになるため、安定した強い密着強度をもつめっきが形成されるようになる。

【0019】また、請求項9に記載の本発明は、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化樹脂組成物を加熱または紫外線または電子線で硬化させた後、その表面をプ

ラズマ処理を行った後セミアディティブ法、アディティブ法により配線層を形成することを特徴とする電子機器部品である。

【0020】本発明の主たる発明は、アディティブ法 (Additive Process) に好適な硬化樹脂組成物とこの樹脂の表面粗化処理法であるので、アディティブ法に付いて詳細に記述しないが理解し易いように簡単に記述しておく。図1は、アディティブ法による片面配線板の製造を説明する概略工程図を示す。基板(1)に硬化樹脂組成物(2)をコーティング、硬化させた後、この硬化樹脂組成物の表面を粗面化し、この粗面(4)上に回路設計に基づいて、めっきレジスト(3)を形成し導体パターン部(5)だけに、導電性材料をめっきによって析出固着させる方法である。この図では1層だけであるが同様の工程で多層の構成のものを作成できる。

【0021】また、請求項10に記載の本発明は、前記配線層を形成する電子機器部品として、プリント配線板、マルチチップモジュールである請求項9に記載の電子機器部品である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明においては、ベースとして用いる構造中に芳香環を含む樹脂としては、プリント基板用樹脂として広く用いられているエポキシ樹脂だけでなく、フェノール樹脂、粗面化の困難なイミド系樹脂等を広く用いることができ、本樹脂組成物に粒径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の有機フィラーを混合後、三本ローラーにて分散することにより調製を行う。

【0023】有機フィラーとしては芳香環を構造中に含まない樹脂で、例えば、架橋アクリル樹脂、PMMA、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂などを用いるが、必ずしもこれらに限定するものではない。

【0024】本発明の化合物を、スピンコーター、浸漬、アプリケーション、バーコーター、スロットコーターなどを使用する塗布方法によりガラスエポキシ板、金属板、樹脂上などに塗布することで、PWB、MCM、層間絶縁材料として使用することができる。

【0025】

【実施例】<実施例1>エポキシ系樹脂(商品名HP-7200、大日本インキ化学工業(株)製)100gと2-エチル-4-メチルイミダゾール2.0gと架橋ポリメタクリル酸メチルフィラー(商品名: テクポリマーMBX-5、積水化成工業(株)製)15.3gを三本ローラーにて混練後、10psにエチルカルビトールアセテートにて調整しスピンコートにてビスマレイミド・トリアジン(BT)基板にコートした。これを $175^{\circ}\text{C}$ で1時間ベークすることにより $30\mu\text{m}$ 厚の硬化樹脂膜を得た後、東京応化(株)製プラズマアッシング装置にて $\text{O}_2 = 100\text{ sccm}$ 、 $0.5\text{ Torr}$ 、 $300\text{ W}$

の条件で10分間プラズマ処理を行った。その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。ここで、 $\text{sccm}$  (standard cubic centimeter minute) は1分間にガスを供給する体積を示す。

【0026】<実施例2>フルオレンカルドポリマーであるV-259PA(新日鐵化学(株)製)100gと架橋ポリメタクリル酸メチルフィラー(商品名: テクポリマーMBX-5、積水化成工業(株)製)15.0gを三本ローラーにて混練後、スピンコートにてBT基板にコートした。プリベークを $80^{\circ}\text{C}$ で15分行った後、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、 $180^{\circ}\text{C}$ で1時間ベークすることにより $30\mu\text{m}$ 厚の硬化樹脂膜を得た。これに $\text{O}_2 = 100\text{ sccm}$ にて実施例1と同様にしてプラズマ処理を行い、その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。

【0027】<比較例1>フルオレンカルドポリマーであるV-259PA(新日鐵化学(株)製)100gとシリカフィラー(商品名: サイリシア550、富士シリシア化学(株)製)15.0gを、実施例1と同様にして混練、スピンコートにて塗布後、プリベークを $80^{\circ}\text{C}$ で15分行った。その後 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、 $180^{\circ}\text{C}$ で1時間ベークすることにより $30\mu\text{m}$ 厚の硬化樹脂膜を得た。これを $70\text{ g/L}$ の過マンガン酸溶液に $70^{\circ}\text{C}$ で7分間浸漬することにより粗化を行った。その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。

【0028】<比較例2>フルオレンカルドポリマーであるV-259PA(新日鐵化学(株)製)100gと架橋ポリメタクリル酸メチルフィラー(商品名: テクポリマーMBX-5、積水化成工業(株)製)60.0gを三本ローラーにて混練後、スピンコートにてBT基板にコートした。プリベークを $80^{\circ}\text{C}$ で15分行った後、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、 $180^{\circ}\text{C}$ で1時間ベークすることにより $30\mu\text{m}$ 厚の硬化樹脂膜を得た。これに $\text{O}_2 = 100\text{ sccm}$ にて実施例1と同様にしてプラズマ処理を行い、その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。

【0029】<比較例3>フルオレンカルドポリマーであるV-259PA(新日鐵化学(株)製)100gと架橋ポリメタクリル酸メチルフィラー(商品名: テクポリマーMBX-5、積水化成工業(株)製)1.5gを三本ローラーにて混練後、スピンコートにてBT基板にコートした。プリベークを $80^{\circ}\text{C}$ で15分行った後、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、 $180^{\circ}\text{C}$ で1時間ベークすることにより $30\mu\text{m}$ 厚の硬化樹脂膜を得た。これに $\text{O}_2 = 100\text{ sccm}$ にて実施例1と同様にしてプラズマ処理を行い、その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。

【0030】<比較例4>フルオレンカルドポリマーであるV-259PA(新日鐵化学(株)製)100gと

架橋ポリスチレンフィラー（商品名：テクポリマーSBX-6、積水化成工業（株）製）15.0gを三本ローラーにて混練後、スピンコータにてBT基板にコートした。プリベークを80℃で15分行った後、200mJ/cm<sup>2</sup>で露光、180℃で1時間ベークすることにより30μm厚の硬化樹脂膜を得た。これにO<sub>2</sub> = 100sccmにて実施例1と同様にしてプラズマ処理を行い、その後無電解銅めっき、電解銅めっきを順次施した。

【0031】以上の＜実施例1＞～＜実施例2＞、および＜比較例1＞～＜比較例4＞で得られためっきを施した樹脂硬化膜を試料として用いて、JIS-C-6184に規定された方法に従って、めっきピール強度の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	ピール強度 (gf/cm)
実施例1	1350
実施例2	1200
比較例1	300
比較例2	150
比較例3	100
比較例4	100

【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明の樹脂組成物および粗面化手段により優れた導体層密着強度を得ることができるため、電子機器部品へ広く使用することが可能である。特に、PWB、MCMのビルドアップ工法を採用したものの層間絶縁性樹脂として好適である。このように本発明によれば、容易に、且つ安定して、信頼性の高い導体層密着強度をもつ電子機器部品を提供することが出来る。

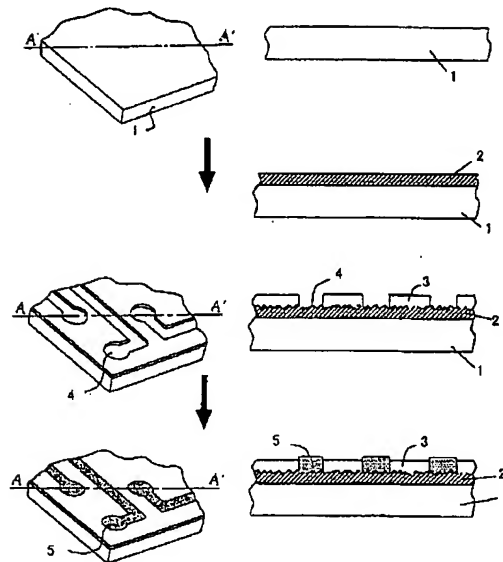
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、アディティブ法による片面配線板製造を説明する概略工程図。

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…硬化樹脂組成物
- 3…めっきレジスト
- 4…粗面
- 5…導体パターン部

【図1】



(6) 開2000-53868 (P2000-538\*JL

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C 0 8 J 7/00

識別記号  
C E Z  
3 0 6

F I  
C 0 8 J 7/00

C E Z  
3 0 6

キーワード(参考)